

130:95974

TITLE Method for gas-phase catalytic oxidation of hydrocarbons.

AUTHOR(S) Ushikubo, Takashi; Oshima, Kazunori; Sawaki, Itaru; Shiraga, Ken; Kobayakawa, Satoshi; Takumi, Hideaki (CORPORATE SOURCE Mitsubishi Chemical Corporation, Japan). SOURCE PCT Int. Appl. WO 9903825 A1 28 Jan 1999, 28 pp.

DESIGNATED STATES: W: AU, BR, CA, CN, ID, JP, KR, SG, US; RW: AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE. (Japanese). (World Intellectual Property Organization). CODEN: PIXXD2. CLASS: ICM:

C07C255-08. ICS: C07C253-24; B01J027-057; B01J027-199; C07B061-00.

APPLICATION: WO 98-JP3151 14 Jul 1998. PRIORITY: JP 97-188155 14 Jul 1997.

DOCUMENT TYPE: Patent CA SECTION/CROSS-REFERENCE(S) CA Section: 35 (Chemistry of Synthetic High Polymers) Section cross-reference(s): 23, 67

ABSTRACT A method for oxidn. of C3-8 alkanes and/or C2-8 alkenes in the presence of a composite metal oxide catalyst comprises conducting the reaction in the presence of particles (e.g., silica) substantially inert to the reaction. A method for reutilizing the inert particles after the completion of the reaction comprises withdrawing the inert particles in the form of a mixt. thereof with the catalyst, followed by sepn. and recovery of the inert particles from the mixt. In particular, this method is suitable for prepg. an a,b-unsatd. nitrile by a gas-phase catalytic oxidn. in the presence of ammonia. The method serves to effectively regulate the quantity of heat generated during the reaction and the reaction temp., efficiently prep. unsatd. nitriles and unsatd. carboxylic acids, and reutilize the inert particles.



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C07C 255/08, 253/24 // B01J 27/057, 27/199, C07B 61/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/03825</p> <p>(43) 国際公開日 1999年1月28日(28.01.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03151</p> <p>(22) 国際出願日 1998年7月14日(14.07.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/188155 1997年7月14日(14.07.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 大島一典(OSHIMA, Kazunori)[JP/JP] 〒227-0033 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内 Kanagawa, (JP)</p> <p>沢木 至(SAWAKI, Itaru)[JP/JP] 〒712-8054 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学株式会社 水島事業所内 Okayama, (JP)</p>		<p>牛窪 孝(USHIKUBO, Takashi)[JP/JP] 白神 研(SHIRAGA, Ken)[JP/JP] 小早川聡(KOBAYAKAWA, Satoshi)[JP/JP] 宅見英昭(TAKUMI, Hideaki)[JP/JP] 〒510-0848 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社 四日市事業所内 Mie, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 小川利春, 外(OGAWA, Toshiharu et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 島本鋼業ビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, BR, CA, CN, ID, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: METHOD FOR GAS PHASE CATALYTIC OXIDATION OF HYDROCARBON</p> <p>(54)発明の名称 炭化水素の気相接触酸化反応方法</p> <p>(57) Abstract A method for a gas phase catalytic oxidation of an alkane having 3 to 8 carbon atoms and/or an alkene having 2 to 8 carbon atoms in the presence of a composite metal oxide catalyst, characterized by conducting the reaction in the presence of particles substantially inert to the reaction; in particular, a method for preparing an α,β-unsaturated nitrile by a gas phase catalytic oxidation in the presence of ammonia; and also a method for reutilizing the inert particles after the completion of the reaction by withdrawing the inert particles in the form of a mixture thereof with the catalyst, followed by separation and recovery of the inert particles from the mixture. The method serves to effectively regulate the quantity of heat generated during the reaction and the reaction temperature, efficiently prepare unsaturated nitriles and unsaturated carboxylic acids, and reutilize the inert particles.</p> <p><i>Similar claims to WO98/122421 and related</i></p>		

(57)要約

本発明は、炭素数が3～8個のアルカン及び／又は炭素数2～8のアルケンを、複合金属酸化物触媒の存在下、気相接触酸化反応させる方法において、反応に実質的に不活性な粒子を存在させることを特徴とする。特に、アンモニア存在下、気相接触酸化反応により α , β -不飽和ニトリルを製造する方法に関する。更に、反応後、不活性粒子が触媒と混合状態で抜き出され、混合物から不活性粒子を分離、回収し、分離した不活性粒子を再利用する方法に関する。

本発明により、反応時に発生する熱量、及び反応温度を有効に制御でき、効率的に不飽和ニトリル類、不飽和カルボン酸類を製造でき、また、不活性粒子を再利用することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン

FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサウ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン

LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア
共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール

SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴイエトナム
YU ユーゴスラヴィア
ZW ジンバブエ

明 細 書

炭化水素の気相接触酸化反応方法

技術分野

本発明は改良された炭化水素の気相接触酸化反応方法に関するものである。詳しくは炭素数 3 ～ 8 のアルカン及び／または炭素数 2 ～ 8 のアルケンを、アンモニアの存在下、気相接触酸化反応することにより、 α 、 β -不飽和ニトリル（以下ニトリル類と略記する）、および／または不飽和カルボン酸を製造する方法に関するものである。特に、炭素数 3 ～ 8 個のアルカンを原料とした改良されたニトリル類の製造方法に関するものである。

背景技術

炭素数 3 ～ 8 のアルカン及び／又は炭素数 2 ～ 8 のアルケンを気相接触させる反応としては、それによるアクリル酸等の不飽和カルボン酸の製造や、アンモニアの存在下に反応させて、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類を製造する方法として知られている。特に、アクリロニトリル、メタクリロニトリルは、繊維、合成樹脂、合成ゴムなどの重要な合成原料として広く利用され、工業的に製造されている。これらのニトリル類の製造法としては、従来、プロピレン、イソブテンなどのオレフィンを適当な触媒の存在下、アンモニアおよび酸素と高温で気相接触反応させる、アンモ酸化法によるのが最も一般的な方法として実施されている。

一方最近では、プロパンとプロピレンとの間の価格差、あるいはイソブタンとイソブテンとの間の価格差等の経済性的のために、オレフィンに

代えてプロパン、イソブタンなどの低級アルカンを出発原料とするアンモ酸化反応法により、アクリロニトリル、メタクリロニトリルを製造する方法に関心が高まり、その反応に適した触媒の開発研究が行なわれ、種々の報告がなされている。これらの報告の例として、Mo-Bi-P-O系触媒（特開昭48-16887号）、V-Sb-O系触媒（特開昭47-33783号、特公昭50-23016号）、Sb-U-V-Ni-O系触媒（特公昭47-14371号）、Sb-Sn-O系触媒（特公昭50-28940号）、V-Sb-W-P-O系触媒（特開平2-95439号）、V-Sb-W-O系酸化物とBi-Ce-Mo-W-O系酸化物を機械的に混合して得た触媒（特開昭64-38051号）、Cr-Sb-W-O系触媒（特開平7-157461号）、Mo-Sb-W-O系触媒（特開平7-157462号）などが知られている。また、本発明者らもこの方法に特に適したMo-V-Nb-Te-O系触媒（特開平2-257号、特開平5-208136号）等を報告している。

しかしながらこれらの触媒による方法では、いずれも目的とするニトリル類への選択性が必ずしも十分ではなく、工業的方法としては、未だ満足できるものではない。また、ニトリル類への選択性を向上させるために、反応系に少量の有機ハロゲン化物、無機ハロゲン化物、イオウ化合物を添加する方法等も試みられているが、反応装置の腐食や生成するニトリル類の精製を複雑にする等の問題があり、いずれも工業的な実施上難点がある。

本発明者らは、特に、アルカンから目的とするニトリル類への選択性を高めるために、本反応の特性を詳細に研究した結果、供給される反応ガス中のアルカン：アンモニア：酸素の濃度の比を所定の範囲とし、供給したアルカンの転化率を所定の値以下に抑えることにより高い選択率

でニトリル類を生成させることができることを見出し、さらに反応器からの流出物中のニトリル類を分離した後、未反応のアルカンを含む回収ガスを再度反応器に供給することにより、実質的にアルカンからのニトリル類への収率を高められることを明らかにし、先に提案した（特願平 8-255338号）。

更に、本発明者らは、上記の方法のいずれか、又はそれらの複数の方法と組み合わせるか、それらの方法に置き換えて、効率的にニトリル類を製造する方法について検討したところ、反応器内に触媒粒子以外の反応に不活性な粒子を所定量存在させることにより、反応により発生する熱量、および反応温度を有効に制御でき、これによりさらに効率的にニトリル類を製造できることを見出し、本発明に到達したものである。

また、この方法は、炭素数が 3～8 のアルカンのみならず、炭素数が 2～8 個のアルケンの、流動層反応器における気相接触酸化反応においても同様の効果があることを見出し達成されたものである。

また、本発明では、反応に使用された複合金属酸化物触媒を反応に不活性な粒子と混合された状態で抜き出し、該混合物から不活性粒子を分離、回収することを提案し、また、この分離、回収の方法について鋭意検討を行い、再度反応器に存在させて、上記の目的を達成させることを見出した。

発明の開示

本発明の要旨は、炭素数が 3～8 個のアルカン及び／又は炭素数 2～8 のアルケンを、複合金属酸化物触媒の存在下、気相接触酸化反応させる方法において、反応に実質的に不活性な粒子を、反応器内の全粒子中、触媒量と同量以上、かつ 99 重量％以下の範囲の量で、反応器内に存在させて反応を行なうことを特徴とする炭化水素の気相接触酸化反応方法

に関するものである。特に、本発明は、炭素数が 3 ～ 8 個のアルカンを、気相接触酸化反応させる方法に好適である。

更には本発明は、特に該気相接触酸化反応をアンモニアの存在下に行う、いわゆるアンモ酸化反応によって、 α 、 β - 不飽和ニトリルを製造する方法に適している。

さらにまた、反応に使用された複合金属酸化物触媒を不活性な粒子と混合された状態で抜き出し、該混合物から複合金属酸化物触媒と不活性粒子を分離、回収することを特徴とする炭化水素の気相接触酸化反応方法に存する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の反応方法は、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、好ましくはプロパン及び／またはイソブタンなどの炭素数 3 ～ 8 のアルカン、更にはエチレン、プロピレン、イソブチレンなどの炭素数 2 ～ 8 のアルケンを原料とする気相接触反応に適用するのが好ましく、具体的には、プロパンからのアクロレインおよび／またはアクリル酸の製造、イソブタンからのメタクロレインおよび／またはメタクリル酸の製造、*n*-ブタンからの無水マレイン酸の製造、エタンからのエチレンおよび／または酢酸の製造、プロピレンからのアクロレインおよび／またはアクリル酸の製造、プロピレンからのアクリロニトリルの製造、イソブチレンからのメタクロレインおよび／またはメタクリル酸の製造、エチレンからのジクロロエタンの製造などが挙げられる。

また、本発明は、該気相接触酸化反応をアンモニアの存在下に行う、いわゆるアンモ酸化反応によって、 α 、 β - 不飽和ニトリルを製造する

方法にも適している。特に、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等からのニトリルの製造、プロパンからのアクリロニトリル、イソブタンからのメタクリロニトリルの製造などの炭素数3～8個のアルカンの気相接触反応法に好適である。

また、場合によってはニトリルと不飽和カルボン酸、具体的にはプロパンからのアクリロニトリルとアクリル酸との併産にも適用可能である。

あるいはまた、アルカンとアルケンの混合物からのこれらニトリル類、不飽和カルボン酸、酸無水物などの製造にも適用可能である。

本発明では、これら気相接触酸化反応の際に、該複合金属酸化物触媒のほかに、反応に実質的に不活性な粒子を所定量存在させることが必要である。

すなわち、例えばアルカンからニトリル類を気相接触酸化反応により得る場合において、単位触媒量当たり、及び単位時間当たりの、ニトリル類の生成量が増大することにより、反応時に生成する熱量も増大し、従来からの反応方式では反応熱の除去を十分に行うことが難しく、反応温度の制御が困難となる。これを制御するために、反応器の構造の改良や反応器に装着された除熱用の冷却器などの改良が進められているが、装置設備が高価になり、また操作が複雑になるなどの欠点を有している。

また、触媒粒子当たりの発生熱量として見ると、この発生熱量が大きくなると、触媒粒子の温度が異常に高まり、触媒が有効に作用する活性構造が保持されなくなり、触媒性能の低下が起こることが観測されることがある。

更に、反応方式としては、流動層反応方式は反応熱や反応温度の制御が容易であることからその採用が好ましいが、この場合には、十分な流動層高を達するための触媒粒子の量が不十分であり、流動層反応を円滑に行うことが困難となる。

ここで本発明者等は、反応器内に反応に実質的に不活性な粒子を触媒量と同量以上存在させることにより、反応時に生成した熱を触媒から不活性な粒子への熱伝導により有効に除去させることができ、また、特に流動層反応方式を採用した場合においては、所望とする流動層高を達成させることもでき、反応の制御が容易となることを見出した。また、該不活性粒子量の上限としては、触媒が反応に不可欠であることを考慮して、反応器内の全粒子中、99重量%以下である。特に実用性を考えると、該不活性粒子量は、反応器内の全粒子中、60重量%以上、95重量%以下の範囲であるのが好ましい。

この反応に実質的に不活性な粒子としては、具体的にはSi, Al, Ge, Ga, Zr, Ti, Mo, W, Cr, Nb, Ta, Fe, Co, Ni, アルカリ土類金属、希土類元素のうちの少なくとも1種以上の元素を含む酸化物を使用すると、ニトリル類などの目的生成物の選択率を高く維持させることができるので好ましい。

これらは市販の酸化物をそのまま、あるいは目的とする金属酸化物の原料を使用して常法により製造することができ、必要に応じて所望の形状、大きさにして使用することができる。例えば、シリカを使用する場合、市販の粉末状、あるいは球状のシリカを使用することも可能であり、またシリカゾル、珪素のハロゲン化物、アルコキシドなどをそのまま、あるいは溶液として加熱処理して製造したものを使用することも可能である。

酸化物粒子は、必要に応じて加熱処理しても良い。この加熱処理の条件としては、特に300℃以上、好ましくは500～1500℃の温度範囲が挙げられ、また雰囲気および処理の方法や時間等は特に制限されないが、空气中、または窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス中、あるいは真空中で1分間から10時間程度の条件であるのが好ましい。また、場合によってはこれら酸化物粒子にホウ素を含む化合物を少量添

加して加熱処理すると、より一層反応に不活性となり、好ましい場合がある。

また本発明の効果は、使用される触媒によってもその効率異なる。しかしながら、アルカン又はアルケンの気相接触酸化反応に使用可能な触媒であれば、その触媒の種類によって多少の差があったとしても、本発明の方法によって反応温度や反応熱を制御し、効率的な反応を行うことができるというものである。

中でも本発明の方法が特に効果的である複合金属酸化物触媒としては、モリブデン、バナジウム、X、Yおよび酸素（Xはテルルおよびアンチモンのうちの少なくとも1種、Yはニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、ビスマス、ホウ素、インジウム、リン、希土類元素、アルカリ金属、アルカリ土類金属からなる群から選ばれた1種以上の元素を示す）を必須成分とし、酸素を除く上記各必須成分の存在割合が、下記の条件を満たす複合金属酸化物を含有するものであり、本発明ではその使用が好ましい。

$$0.25 < r_{Mo} < 0.98$$

$$0.003 < r_V < 0.5$$

$$0.003 < r_X < 0.5$$

$$0.003 < r_Y < 0.5$$

（ただし、 r_{Mo} 、 r_V 、 r_X 、 r_Y は酸素を除く上記必須成分の合計に対する Mo 、 V 、 X および Y のモル分率を表わす）

好ましくは、 Y が Nb 、 Ta 、 Ti 、 B の1種以上であるときに特に好ましい。

このような複合金属酸化物触媒の調製方法は特に制限されず、例えば複合金属酸化物の各原料成分を含む溶液又はスラリー状の水溶液を調製

し、次いで乾燥、焼成する方法が挙げられる。

例えば、メタバナジン酸アンモニウム塩の水溶液に、テルル酸の水溶液、シュウ酸ニオブアンモニウム塩の水溶液およびパラモリブデン酸アンモニウム塩の水溶液を各々の金属元素の原子比が所定の割合となるような量比で順次添加し、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、凍結乾燥法、真空乾燥法等で乾燥させて乾燥物を取得し、次に得られた乾燥物を焼成することによって、モリブデン、バナジウム、テルル及びニオブを含む複合金属酸化物を得ることができる。

焼成方法は、乾燥物の性状や規模により任意に採用することが出来るが、一般には、蒸発皿上での熱処理や回転炉、流動焼成炉等の加熱炉による熱処理が施される。焼成条件は、通常、温度が200～700℃、好ましくは250～650℃の範囲、時間が通常0.5～30時間、好ましくは1～10時間の範囲で行われる。また、焼成は、酸素雰囲気中で行ってもよいが、酸素不存在下で行うことが好ましく、具体的には、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気中または真空中で行うのが良い。

上記のようにして得られた複合金属酸化物は、そのままでも本発明の酸化触媒として使用することができるが、場合により、更に触媒表面活性を改善するために、これらの複合金属酸化物にタングステン、モリブデン、クロム、ジルコニウム、チタン、ニオブ、タンタル、バナジウム、ホウ素、ビスマス、テルル、パラジウム、コバルト、ニッケル、鉄、リン、ケイ素、希土類元素、アルカリ金属、アルカリ土類金属からなる群より選ばれた元素を含む溶液を含浸させたものも使用することができる。

また、上記複合金属酸化物触媒は、単独で用いることもできるが、周知の担体成分、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、アルミノシリケート、珪藻土などを1～90重量%程度含んだ混合物とし

て使用することもできる。この場合、このような担体は複合金属酸化物の調製時、調製後の含浸処理前あるいは含浸処理後のいずれの段階で添加してもよい。

この複合金属酸化物触媒は、アルカンからニトリル類を製造する一般的な公知触媒に比べ、ニトリル類の収率、選択率が優れているので、従来の高い転化率における反応方式によってもニトリル類の製造は実施できる。しかし、特にこの複合金属酸化物触媒を使用する際に、反応ガス中のアルカン濃度、及び／又は成分組成比を特定の範囲に維持し、更に加えてアルカンの転化率を特定の比率以上で実施すれば、一層ニトリル類の生産効率が高まる。

すなわち、本発明において、特にアルカンからのニトリル類の製造方法の場合には反応器に供給される反応ガスの組成を、アルカン：アンモニア：酸素：希釈ガス＝1：0.01～0.9：0.1～1.8：0～9（モル分率）とし、また、該ガス中のアルカン含有量を10～90容量（vol）％とし、更にアルカンの転化率を70％以下、好ましくは50％以下とする条件下で反応させると、目的とするニトリル類への反応の選択率が向上し、一層有利となる。

ここで希釈ガスとは酸素分圧や空間速度を調整するために使用するもので、気相接触酸化反応に実質的に関与しないガスを意味しており、具体的には、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素、水蒸気などが挙げられる。

アルカンの転化率を例えば70％以下に低く維持するには、反応ガス組成、反応温度、反応圧力、ガス空間速度（SV）等の反応条件を制御することなどにより行う。

本発明では、気相接触酸化反応は通常大気圧下で実施されるが、低度の加圧下または減圧下で行なうこともできる。

また、反応温度は、上記の複合金属酸化物触媒を使用した場合には、従来のアルカンのアンモ酸化反応におけるよりも低い温度、例えば、340～500℃で実施することができ、特に好ましくは380～470℃程度の温度範囲である。また、気相反応におけるガス空間速度SVは、通常100～10000 h⁻¹、好ましくは300～2000 h⁻¹の範囲である。

本発明方法で採用される反応方式は特に制限されず、固定床、流動層、移動床などいずれも実施できるが、発熱反応であるため、流動層方式が反応温度の制御が容易であり、最も一般的である。

本発明の反応方法を流動層反応器内で行う場合は、不活性粒子の物性として、反応器内における流動性を好適に保つために、形状は球状とし、重量平均粒子径（直径）が10 μm以上、200 μm以下程度であるのが一般的であり、更には25 μm以上、150 μm以下の範囲が好ましい。但しこの粒径に特に制限はないが、10 μm以下の微細な粒子を含まない方が好ましいことが多い。よって、上記範囲より小さい大きさの粒子を、好ましくは篩い分け等の手段により、除いた粒子を使用する方が好ましい。また大きすぎる粒子も、篩い分け等により除去するか、粉碎等によって上記の範囲内として使用するのが好ましい。

また、嵩密度は0.5 g/cm³以上、2.0 g/cm³以下が好ましく、圧壊強度は5 MPa以上、15 MPa以上が好ましい。

触媒の製造方法は特に制限されないが、流動床触媒の場合は、一般的な流動床触媒の製造方法を適用することが可能である。たとえば、原料の溶液またはスラリーを噴霧乾燥させ、得られた乾燥物をそのまま使用するか、あるいは前記した様な加熱処理を施すのが一般的である。

触媒粒子と反応に不活性な粒子との混合割合は、反応の種類や反応方式、反応条件、および触媒の特性などにより異なり、特に発生する熱量

を考慮して決定される。また、固定床反応器方式を採用した場合、不活性な粒子の割合を、触媒層内全体を同一とせず、反応量に応じて、たとえば反応器内のアルカンおよび／またはアルケンの濃度勾配、並びに転化速度と反比例するように、この割合を変化させると一層好ましい。

さらに、本発明では反応を実施した後、複合金属酸化物触媒と反応に不活性な粒子が混合されたまま反応器から抜き出し、該混合物から複合金属酸化物触媒と不活性粒子を分離、回収することを提案している。特に、本発明では、さらに本発明は、該不活性な粒子を回収した後、再度反応に使用することを提案するものであるが、この再利用によって、不活性粒子を有効に活用することができ、この入手にかかる費用を低下させることができるので経済的であり、また、廃棄物として処理すべき粒子量を減らすこともできるので特に好ましい。

この分離・回収・再使用の方法としては、反応後の触媒と不活性微粒子との混合物を、触媒成分の比率の高い混合部分と、不活性成分の比率の高い混合部分とに分け、該不活性成分の比率の高い部分を反応に再使用したり、更に分離する等の方法が挙げられる。

特に好ましくは、この複合金属酸化物触媒と反応に不活性な粒子を、具体的には、篩分、風力分級、湿式分級、磁力による分級等により分離・回収する方法が好ましい。

このうちの篩分による分離は粒子径の差を利用するものであり、風力分級、湿式分級は粒子の慣性力及び流体から受ける抵抗力の差を利用、つまり粒子の粒子径及び重さの差を利用するものである。磁力による分離は、粒子の磁性の差を利用する。

ここで、不活性粒子を触媒と分離するのに、粒径差を利用し、篩分、風力分級等で分級する場合、分離性から考えると、触媒粒子、不活性粒子のうち、大きい方の重量平均粒子径以上の大きさを有する他方の粒子

の重量割合が40%以下であり、小さい方の重量平均粒子径以下の大きさを有する他方の粒子の重量割合が40%以下であることが好ましい。

また、粒子の嵩密度の差を利用し、風力分級等で分級する場合、やはり流動性と分離性から考えると、触媒粒子、不活性粒子のうちの一方の粒子の嵩密度をもう一方の嵩密度の1.1倍以上、4.0倍以下とすることが好ましく、更には1.2以上、3.5倍以下とするのが好ましい。1.5倍未満の比重差しかない、分離性が低くなり、不活性粒子の再利用の妨げになる。4.0倍より大きくすると、流動層で反応する場合に、反応層内での分級が激しくなり、流動性の妨げとなることがある。

さらに、不活性粒子と触媒の強度差を利用して分離することも可能である。すなわち、複合金属酸化物触媒粒子と不活性粒子の圧壊強度に約10MPa以上の差を有し、反応器から抜き出された複合金属酸化物触媒粒子と不活性粒子の混合品に粉碎処理を施し、圧壊強度の小さな一方の粒子を粉碎して粉碎物を除去することにより、複合金属酸化物触媒粒子と不活性粒子を分離することが可能である。ここで不活性粒子を再度反応器内に存在させて使用することを考えると、不活性粒子の方が触媒粒子よりも圧壊強度が大きいことが好ましく、該混合粒子を粉碎強度を調節した粉碎器で処理することにより、触媒のみが粉碎され、不活性粒子は未粉碎の状態で回収することができる。粉碎処理後は当然のことながら、不活性粒子が大きく、触媒が小さいという粒径差が生じ、粉碎処理回収品から、先に述べた、篩分もしくは風力分級により、不活性粒子を回収することが可能となる。この際、触媒の強度は先に述べたとおり、5MPa以上であり15MPa以上が好ましい。不活性粒子の強度は20MPa以上で1000MPa以下が好ましい。20MPa未満だと、触媒だけを粉碎するのが困難となる。また、1000MPaより強いと、粉碎器、分級機、反応器等の壁面を摩耗させる恐れが生じる。

また、不活性粒子の成分に例えば常磁性体等の磁場をかけることにより力を受ける物質を加えておき、磁場をかけることにより、触媒との混合粒子から不活性粒子を分離することも可能である。

また、以上の記述ではアルカンをアンモニアと気相接触酸化反応させてニトリル類を製造する反応（いわゆるアンモ酸化反応）の場合を例示して本発明の特徴を述べたが、本発明は前記の通り、上記と同様にして、アルカンの他の気相接触酸化反応、具体的には、プロパンからのアクロレインおよび／またはアクリル酸の製造、イソブタンからのメタクロレインおよび／またはメタクリル酸の製造、*n*-ブタンからの無水マレイン酸の製造、エタンからのエチレンおよび／または酢酸の製造などにも適用することが可能である。このアンモニア不存在の場合の供給ガスの比率は、アルカン及び／又はアルケン：酸素：希釈ガス（モル分率）＝1：0.1～5：0.5～40が好ましい。

さらに、上記のアルカンをアンモニアと気相接触酸化反応させてニトリル類を得る方法では、該ニトリル類の他、不飽和カルボン酸を同時に得る方法も含まれる。

また、炭素数2～8個のアルケンを複合金属酸化物触媒を有する流動層反応器内で、気相接触酸化反応させる方法に対しても適用することができる。具体的には、プロピレンからのアクロレインおよび／またはアクリル酸の製造、プロピレンからのアクリロニトリルの製造、イソブチレンからのメタクロレインおよび／またはメタクリル酸の製造、エチレンからのジクロロエタンの製造などがあげられる。

あるいはまた、アルカンとアルケンの混合物からのこれらニトリル類、不飽和カルボン酸、酸無水物などの製造に適用可能である。

また、本発明において、不飽和カルボン酸やニトリル類の製造の場合には、前記のようにアルカンの転化率を70%以下とするのが好ましく、

その場合、目的とする反応生成物中には、未反応アルカン及び原料アルカンに対応するアルケンが含まれている場合があるので、これらを分離、回収して再度反応器に供給することにより、このアルカンおよび／またはアルケンに対するニトリル類の全収量を高めることができ好ましい。

実施例

以下、本発明を実施例及び参考例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

なお、以下の実施例における転化率（％）、選択率（％）および収率（％）は、各々次式で示される。

アルカンの転化率（％）＝（消費アルカンのモル数／供給アルカンのモル数）×１００

目的ニトリルの選択率（％）＝（生成目的ニトリルのモル数／消費アルカンのモル数）×１００

目的ニトリルの収率（％）＝（生成目的ニトリルのモル数／供給アルカンのモル数）×１００

参考例１ 複合酸化物触媒（ $\text{Mo}_0.1\text{V}_0.3\text{Te}_0.23\text{Nb}_0.12\text{O}_n/\text{SiO}_2$ １０ｗｔ％）の調製

実験式 $\text{Mo}_0.1\text{V}_0.3\text{Te}_0.23\text{Nb}_0.12\text{O}_n/\text{SiO}_2$ １０ｗｔ％を有する複合金属酸化物を次のように調製した。温水５．６８リットルに１．３８ｋｇのパラモリブデン酸アンモニウム塩、０．２７５ｋｇのメタバナジン酸アンモニウム塩、０．４１３ｋｇのテルル酸を溶解し、均一な水溶液を調製した。さらにシリカ含量が２０ｗｔ％のシリカゾル０．６

58 kg、およびニオブの濃度が0.659 mol/kgのシュウ酸ニオブアンモニウム水溶液0.618 kgを混合し、スラリーを調製した。このスラリーを乾燥させ水分を除去した。次いでこの乾燥物をアンモニア臭がなくなるまで約300℃で加熱処理した後、窒素気流中600℃で2時間焼成した。

得られた触媒を篩い分けして、直径39 μm以下の粒子を除去した。この複合金属酸化物触媒の粒径分布をレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（商品名：LMS-24、（株）セイシン企業製品）で測定したところ、重量平均粒子径（直径）は約50 μmであった。

また、この触媒の圧壊強度を圧縮試験装置（島津製作所製品：オートグラフ）により測定したところ、約40 MPaであり、粉体特性測定器（商品名：マルチテスターMT-1000、（株）セイシン企業製品）で測定した嵩密度は1.0であった。

実施例 1

参考例1で複合酸化物触媒の製造に使用されたシリカゾルと同じものを乾燥させて水分を除去し、次いで得られた固体を空气中1000℃のもとで2時間焼成し、さらに粉碎してシリカ粒子を調製した。該シリカ粒子の重量平均粒子径は約19 μmであった。また、圧壊強度は約200 MPaであり、嵩密度は1.2 g/cm³であった。

また、該触媒のうち、シリカ粒子の重量平均粒子径である19 μm以下の粒子の重量割合は0%であり、該シリカ粒子のうち、触媒粒子の重量平均粒子径である50 μm以上の粒子の重量割合は18.45%であった。

このようにして得られたシリカ400 mg、参考例1に記したようにして調製された複合酸化物触媒Mo_{0.1}V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_n/SiO

2. 10 wt % を 100 mg を固定床流通型反応器に充填し、温度 429 °C のもとで、プロパン：アンモニア：酸素：窒素 = 1 : 0.3 : 0.8 : 3.2 (プロパン濃度：18.9 vol %)、触媒とシリカの合量の単位重量当たりのプロパン供給量が 0.371 kg/kg-触媒・h となるように気相接触酸化反応を行なった。その結果、プロパンの転化率は 25.0 %、アクリロニトリルの収率は 15.4 % であり、プロピレンが 3.6 % の収率で生成した。アクリロニトリルの選択率は 61.6 % であり、プロピレンの選択率は 14.4 % であった。

実施例 2

市販のシリカ（富士シリシア社製・キャリアクト Q50）を空気流通下 1100 °C で 5 時間焼成した。このシリカ粒子の重量平均粒子径は約 30 μm であり、また、圧壊強度は、約 250 MPa であった。

また、該シリカ粒子のうち、触媒粒子の重量平均粒子径である 50 μm 以上の粒子の重量割合は 34.73 % であった。

このシリカ粒子を 400 mg と参考例 1 のようにして調製された複合金属酸化物触媒 100 mg を混合し、実施例 1 に記したものと同様の固定床流通型反応装置により、反応温度 409 °C のもとで、プロパン：アンモニア：酸素：窒素 = 1 : 0.3 : 0.8 : 3.2 (プロパン濃度：18.9 vol %)、触媒とシリカの合量の単位重量当たりのプロパン供給量が 0.371 kg/kg-触媒・h となるように設定して、気相接触酸化反応を行なった。その結果、プロパンの転化率は 25.0 %、アクリロニトリルの収率は 13.5 % であり、プロピレンが 4.3 % の収率で生成した。アクリロニトリルの選択率は 54.0 % であり、プロピレンの選択率は 17.2 % であった。

実施例 3

実施例 2 で反応に使用された複合金属酸化物触媒とシリカ粒子の混合物を目開き $44\ \mu\text{m}$ の J I S 標準篩で篩分したところ、篩上 $159\ \text{mg}$ 、篩下 $341\ \text{mg}$ の回収物を得た。回収品の組成を I C P 発光法により分析したところ、篩上の回収品は触媒成分が $62\ \text{重量}\%$ 、篩下の回収品はシリカ粒子成分が $99.7\ \text{重量}\%$ であった。

このように分離された篩下の回収品 $400\ \text{mg}$ に参考例 1 によりして調製された複合金属酸化物触媒 $100\ \text{mg}$ を混合し、実施例 1 と同様に、固定床流通型反応装置により反応温度 $411\ ^\circ\text{C}$ のもとで、プロパン：アンモニア：酸素：窒素 = $1 : 0.3 : 0.8 : 3.2$ (プロパン濃度： $18.9\ \text{vol}\%$)、触媒とシリカの含量の単位重量当たりのプロパン供給量が $0.371\ \text{kg/kg-触媒}\cdot\text{h}$ となるように設定して気相接触酸化反応を行なった。その結果、プロパンの転化率は $25.0\ \%$ 、アクリロニトリルの収率は $13.4\ \%$ であり、プロピレンが $4.3\ \%$ の収率で生成した。アクリロニトリルの選択率は $53.6\ \%$ であり、プロピレンの選択率は $17.2\ \%$ であった。

実施例 4

参考例 1 で調整された複合金属酸化物触媒 $120\ \text{g}$ 、及び実施例 1 と同じシリカ粒子 $480\ \text{g}$ を混合し、流動部の内径が $52.9\ \text{mm}\Phi$ で、サイクロンを有する流動床反応器に充填し、窒素のみを供給して反応器内の温度を約 $450\ ^\circ\text{C}$ まで高め、プロパンの触媒に対する重量供給比 ($w w H$) を約 $0.27\ \text{g-プロパン/g-触媒}\cdot\text{h}$ に固定して、反応器の底部の配管から、プロパン：アンモニア：酸素：窒素 = $1 : 0.6 : 1.6 : 6.4$ のモル比で混合ガスを供給し、気相接触酸化反応を行った。

反応生成ガスを分析したところ、

プロパン転化率 : 42.5%、
アクリロニトリル収率 : 25.7%、
プロピレン収率 : 5.7%、
アクリロニトリル選択率 : 60.4%、
プロピレン選択率 : 13.5%

であった。

比較例 1

実施例 4 と同様の反応条件のもとで、シリカ粒子を混合せずに、複合酸化物触媒のみ (120 g) の存在下で、窒素のみを供給して反応器内の温度を約 380℃まで高め、プロパンの触媒に対する重量供給比 (w w H) を約 0.27 g-プロパン / g-触媒・h に固定して、反応器の底部の配管から、プロパン : アンモニア : 酸素 : 窒素 = 1 : 0.6 : 1.6 : 6.4 のモル比で混合ガスを供給した。

この混合ガスを供給後、触媒層下部は直ちに (5 分以内) 温度が上昇し、温度管理用に設置されている過昇温遮断器 (480℃に設定) が作動し、反応器のヒーター及び反応ガスの供給が停止され、反応継続させることができなかった。

比較例 2

実施例 4 と同様の反応条件のもとで、シリカ粒子を混合せずに、複合酸化物触媒のみ (6000 g) の存在下で、窒素のみを供給して反応器内の温度を約 380℃まで高め、プロパンの触媒に対する重量供給比 (w w H) を約 0.27 g-プロパン / g-触媒・h に固定して、反応器の底部の配管から、プロパン : アンモニア : 酸素 : 窒素 = 1 : 0.6

: 1. 6 : 6. 4 のモル比で混合ガスを供給した。

この混合ガスを供給後、触媒層下部は直ちに（５分以内）温度が上昇し、温度管理用に設置されている過昇温遮断器（４８０℃に設定）が作動し、反応器のヒーター及び反応ガスの供給が停止され、反応継続させることができなかった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、炭化水素の気相接触酸化反応方法、具体的にはアルカンまたはアルケンの気相接触酸化反応により、ニトリル類、および／または不飽和カルボン酸を製造する方法、特に炭素数２～８のアルカン为原料としたニトリル類を製造する方法において、特に流動層反応器を用いる場合に、反応により発生する熱量、および反応温度を有効に制御でき、これによりさらに効率的にニトリル類を製造できる。また、反応後、触媒成分と、反応に不活性な成分とに分け、該不活性成分を性能の低下なく再利用すると、極めて経済的である。

請 求 の 範 囲

1. 炭素数が3～8個のアルカン及び／又は炭素数2～8のアルケンを、複合金属酸化物触媒の存在下、気相接触酸化反応させる方法において、反応に実質的に不活性な粒子を、反応器内の全粒子中、触媒量と同量以上、かつ99重量%以下の範囲の量で、反応器内に存在させて反応を行なうことを特徴とする炭化水素の気相接触酸化反応方法。
2. 炭素数が3～8個のアルカンを、気相接触酸化反応させる方法であることを特徴とする請求項1に記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。
3. アンモニアの存在下、気相接触酸化反応を行なって α 、 β -不飽和ニトリルを製造することを特徴とする請求項1又は2に記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。
4. 複合金属酸化物触媒が、モリブデン、バナジウム、X、Yおよび酸素（Xはテルルおよびアンチモンのうちの少なくとも1種、Yはニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、ビスマス、ホウ素、インジウム、リン、希土類元素、アルカリ金属、アルカリ土類金属からなる群から選ばれた1種以上の元素を示す）を必須成分とし、酸素を除く上記各必須成分の存在割合が、下記の条件を満たす複合金属酸化物を含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。

$$0.25 < r_{Mo} < 0.98$$

$$0.003 < r_V < 0.5$$

$$0.003 < r_X < 0.5$$

$$0.003 < r_Y < 0.5$$

(ただし、 r_{Mo} , r_V , r_X , r_Y は酸素を除く上記必須成分の合計に対する Mo , V , X および Y のモル分率を表わす)

5. 反応に実質的に不活性な粒子を、反応器内の全粒子中、60重量%以上、95重量%以下の範囲の量で、反応器内に存在させて反応を行なうことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。

6. 反応器に供給するガスが下記組成であることを特徴とする請求項1、2、4又は5のいずれかに記載の炭化水素の気相接触酸化方法。

[供給ガス組成]

アルカン及び／又はアルケン：酸素：希釈ガス（モル分率）

= 1 : 0.1 ~ 5 : 0.5 ~ 40

7. 反応器に供給するガスが下記組成であり、また該ガス中のアルカン及び／又はアルケン含有量が10~90容量%であり、且つ供給したアルカンの転化率を70%以下としながら反応させることを特徴とする請求項3に記載の炭化水素の気相接触酸化方法。

[供給ガス組成]

アルカン及び／又はアルケン：アンモニア：酸素：希釈ガス（モル分率）= 1 : 0.01 ~ 0.9 : 0.1 ~ 1.8 : 0 ~ 9

8. 反応器が流動層反応器であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。

9. 反応に実質的に不活性な粒子が、 Si , Al , Ge , Ga , Zr , Ti , Mo , W , Cr , Nb , Ta , Fe , Co , Ni , アルカリ土類金属、希土類元素のうちの少なくとも1種以上の元素を含む酸化物であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。

10. 反応に実質的に不活性な粒子が、300℃以上で加熱処理された Si , Al , Ge , Ga , Zr , Ti , Mo , W , Cr , Nb , Ta , Fe , Co , Ni , アルカリ土類金属、希土類

元素のうちの少なくとも１種以上の元素を含む酸化物であることを特徴とする請求項１乃至９のいずれかに記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。

１１．アルカンが、プロパンおよび/またはイソブタンであることを特徴とする請求項１乃至１０のいずれかに記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。

１２．アルケンが、エチレン、プロピレン又はイソブチレンであることを特徴とする請求項１乃至１１のいずれか１項に記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。

１３．反応に実質的に不活性な粒子が複合金属酸化物触媒と混合された状態で抜き出され、該混合物から不活性粒子を分離、回収することを特徴とする請求項１乃至１２のいずれか１項に記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。

１４．反応器が流動層反応器であって、複合金属酸化物触媒粒子と反応に実質的に不活性な粒子の重量平均粒子径がいずれも $10\mu\text{m}$ 以上、 $200\mu\text{m}$ 以下であり、且つ、これらの粒子の重量平均粒子径のうち、大きい方の重量平均粒子径以上の大きさを有する他方の粒子の重量割合を 40% 以下とし、小さい方の重量平均粒子径以下の大きさを有する他方の粒子の重量割合が 40% 以下とし、双方の粒子をその粒径差により分離することを特徴とする、請求項１３に記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。

１５．複合金属酸化物触媒粒子と不活性粒子の一方の粒子のかさ比重をもう一方の粒子のかさ比重の 1.5 倍以上、 4.0 倍以下とし、双方の粒子をその比重差により分離することを特徴とする請求項１３に記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。

１６．複合金属酸化物触媒粒子と不活性粒子の圧壊強度に約 10MPa

以上の差を有し、反応器から抜き出された複合金属酸化物触媒粒子と不活性粒子の混合品に粉碎処理を施し、圧壊強度の小さな一方の粒子を粉碎して粉碎物を除去することにより、複合金属酸化物触媒粒子と不活性粒子を分離することを特徴とする請求項 13 に記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。

17. 複合金属酸化物触媒粒子と不活性粒子を分離した後、該不活性粒子を再度反応器内に存在させて使用することを特徴とする請求項 13 乃至 16 のいずれか 1 項に記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。

18. 炭素数が 3 ～ 8 個のアルカン及び／又は炭素数 2 ～ 8 のアルケンを、複合金属酸化物触媒の存在下、気相接触酸化反応させる方法において、反応に実質的に不活性な粒子を、反応器内の全粒子中、触媒量と同量以上、かつ 99 重量%以下の範囲の量で、反応器内に存在させて反応を行ない、反応温度の制御を行うことを特徴とする炭化水素の気相接触酸化反応方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C07C255/08, 253/24 // B01J27/057, 27/199, C07B61/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ C07C255/08, 253/24, B01J27/057, 27/199, C07B61/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2-231459, A (Monsanto Co.), September 13, 1990 (13. 09. 90)	1, 3, 8-10, 12
Y	& EP, 376912, A1 & CA, 2006815, A1 & BR, 8906819, A & US, 5079379, A	2, 4-7, 11
X	JP, 57-209641, A (EC Erdolchemie GmbH.), December 23, 1982 (23. 12. 82)	1, 3, 8-10, 12
Y	& EP, 67355, A2 & DE, 3123521, A1	2, 4-7, 11
Y	JP, 7-144132, A (Mitsubishi Chemical Corp.), June 6, 1995 (06. 06. 95) (Family: none)	2, 4-7, 11
A	JP, 59-193136, A (Ube Industries, Ltd.), November 1, 1984 (01. 11. 84) (Family: none)	1-18
A	JP, 48-79988, A (The Standard Oil Co.), August 1, 1974 (01. 08. 74) & DE, 2351151, A1 & FR, 2202729, A1 & GB, 1446323, A & US, 4077912, A & CA, 1048992, A1	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* "A" "E" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search July 29, 1998 (29. 07. 98)		Date of mailing of the international search report August 11, 1998 (11. 08. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁸ C07C255/08, 253/24 // B01J27/057, 27/199, C07B61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁸ C07C255/08, 253/24, B01J27/057, 27/199, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 2-231459, A (モンサント カンパニー)	1, 3, 8-10, 12
Y	13. 9月. 1990 (13. 09. 90) & EP, 376912, A1 & CA, 2006815, A1 & BR, 8906819, A & US, 5079379, A	2, 4-7, 11
X	J P, 57-209641, A (エー・ツエー・エルデールヘミイ・ ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング)	1, 3, 8-10, 12
Y	23. 12月. 1982 (23. 12. 82) & EP, 67355, A2 & DE, 3123521, A1	2, 4-7, 11
Y	J P, 7-144132, A (三菱化学株式会社) 6. 6月. 1995 (06. 06. 95) (ファミリーなし)	2, 4-7, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 07. 98

国際調査報告の発送日

11.08.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤森 知郎

4H

9357

電話番号 03-3581-1101 内線 3444

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 59-193136, A (宇部興産株式会社) 1. 11月. 1984 (01. 11. 84) (ファミリーなし)	1-18
A	J P, 48-79988, A (ザ スタンダード オイル コンパニ) 1. 8月. 1974 (01. 08. 74) & DE, 2351151, A1 & FR, 2202729, A1 & GB, 1446323, A & US, 4077912, A & CA, 1048992, A1	1-18